

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1) Publication number : 04-144984

(43) Date of publication of application : 19.05.1992

51) Int. Cl.

C04B 41/87  
A61K 6/033  
A61L 27/00

(21) Application number : 02-265718

(22) Date of filing : 03.10.1990

(71) Applicant : AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY

(72) Inventor : YOKOGAWA YOSHIMUKI  
KAWAMURA MOTOZO  
KAWAMOTO YUKARI  
TORIYAMA MOTOHIRO  
SUZUKI TAKAHIRO

## 54) APATITE-COATED COMPOSITE MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF

### 57) Abstract:

PURPOSE: To form a dense calcium hydroxyapatite film on a ceramic surface by mixing calcium metaphosphate with tetracalcium phosphate in a specific proportion, coating the ceramic surface with the resultant slurry and carrying out thermal reaction in an atmosphere of steam.

CONSTITUTION: The surface of ceramics which are objects of coating is coated with a slurry prepared by mixing suitable amounts of calcium metaphosphate (CaP2O6) with tetracalcium phosphate (Ca4P04)2O and thermal reaction is carried out in an atmosphere of steam. The ratio of the calcium metaphosphate to the tetracalcium phosphate is 1.4-1.75 expressed in terms of atomic ratio (Ca/P) and the burning temperature is 900-1350°C. Apatite is produced on the surface of the objective ceramics by the aforementioned means and tricalcium phosphate is also deposited. The ceramics which are a substrate can firmly be coated with the product by using the calcium metaphosphate.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-60069

(24)(44)公告日 平成6年(1994)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 41/87	A			
A 6 1 K 6/033		7019-4C		
A 6 1 L 27/00	F	7167-4C		
	J	7167-4C		

請求項の数1(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平2-265718	(71)出願人	999999999 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成2年(1990)10月3日	(72)発明者	横川 善之 愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅6-401
(65)公開番号	特開平4-144984	(72)発明者	川村 資三 愛知県犬山市大字犬山字中道20番地の3
(43)公開日	平成4年(1992)5月19日	(72)発明者	河本 ゆかり 愛知県名古屋市昭和区折戸町6丁目27番地 針原荘101号
		(72)発明者	鳥山 素弘 愛知県春日井市中央台6丁目3番地の1
		(74)指定代理人	工業技術院名古屋工業技術研究所長
		審査官	小野 秀幸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アパタイトコーティング複合材料及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミックス表面に、メタリン酸カルシウム( $\text{CaP}_2\text{O}_6$ )およびリン酸四カルシウム( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ )を混合してカルシウムとリンの原子比(Ca/P)が1.4~1.75となるように調製した混合スラリーを塗布し、水蒸気下において900~1350°Cで焼成することによってアパタイトとリン酸三カルシウムの混合物からなるリン酸カルシウム化合物をセラミックス表面にコーティングする方法。

【発明の詳細な説明】

3. 産業上の利用分野

この発明は、アパタイトセラミックスのコーティングに関するものである。

アパタイトは、人骨の無機成分と同質のもので体内にインプラントされる人工骨、人工歯根等の材料として有用

なものであり、人骨との生体親和性が高い。しかし、この種の焼結体は、強度、靱性、耐摩耗性等の点で劣るといわれている。一方、強度の点では優れているアルミナ、ジルコニア等は生体適合性が劣っている。そのためアルミナ、ジルコニアの基材の上にアパタイトをコーティングすることで、生体適合性に優れた高強度材料を開発することが期待されるものである。またコーティング層のアパタイト中にリン酸三カルシウムを析出させることにより、生体内ではリン酸三カルシウムが溶出し周囲の増骨作用が促進される。またアパタイト中のリン酸三カルシウムは焼成時のアパタイトの粒成長を抑制するので緻密なコーティング層が生成する。

この明細書において、「アパタイト」なる用語は、リン酸水素カルシウムあるいは酸化カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸アンモニウム等の所要割合での反応の結果

として生成せられる化合物であり、 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  すなわちカルシウムハイドロキシアパタイト（以下、H A p と記述する）を意味する。また「リン酸三カルシウム」は、上記と同様の反応の結果として生成せられる化合物であり、 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  すなわちベータトリカルシウムホスフェイト（以下、T C P と記述する）を意味する。

またこの明細書において割合を表わす%はすべて重量に基づいて計算した値である。

### 3. 2 従来技術及びその問題点

H A p 焼結体は高い生体適合性を示すが機械的強度の点では劣るため、ジルコニア等の高強度材料にアパタイトを配合することで複合化したり、あるいは結晶化ガラスのように一方向に結晶配向化させることで強度の向上が図られてきた。しかしながら、未だ十分な機械的強度が得られていない。

そのため高強度材料にH A p をコーティングすることが期待されている。ところが、H A p は直接セラミックス基材と結合しにくい。また、セラミックスの表面のコーティングの方法としてプラズマ溶射、C V D 等があり高い接合強度が得られることが知られているが、膜厚を厚くするには時間がかかり、高価な専用の機械を必要とする。

この発明は、上記のような実状からなされたものであって、高強度材料上に緻密なH A p 膜を生成させる新規コーティング技術を提供することを目的とする。

### 3. 3 問題の解決手段

この発明によるセラミックスコーティングの方法は、上記目的の達成のために、メタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムを適当量、混合したスラリーを塗布し、水蒸気雰囲気下で加熱、反応させて、対象のセラミックス表面にH A p と共にリン酸三カルシウムを生成することを目的とする。

基板セラミックス表面に、メタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムの混合したスラリーを塗布し、加熱処理を行うが、加熱処理前に水蒸気を対象セラミックス表面に十分に通しておき、また処理温度は好ましくは、1200～1350℃である。メタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムの混合比を原子比(Ca/P)に換算すると1.4～1.75となされる。ただし上記の原子比(Ca/P)範囲は限定的なものではない。

これらの熱処理により、セラミックス表面に塗布したメタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムは、反応が進行し、H A p と共にT C P が生成する（X線回折スペクトルと赤外吸収スペクトルで確認）。

H A p 中に析出するT C P は1200℃より高い温度で長時間、熱処理すると $\alpha$ 相に転移し、それに伴い著しい体積

変化が生じ、コーティング膜にと基板セラミックスの間などに亀裂が生じる原因となるので、熱処理時間は好ましくは一時間以内が望ましい。

### 3. 4 作用

コーティング対象セラミックス表面にメタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムを適当量、混合したスラリーを塗布し、水蒸気下で加熱、反応させると、対象にセラミックス表面にH A p が生成し、その中にT C P が析出する。T C P は焼成時アパタイトの粒成長を抑制するので緻密なコーティング層が形成される。また、水蒸気が存在しない条件下では、表面より比較的基板に近いコーティング層でピロリン酸カルシウムが主として生成し、ピロリン酸カルシウムはH A p をT C P と酸化カルシウムに分解せしめるので、加熱前から水蒸気を対象セラミックス表面に十分に通す必要がある。

### 3. 5 発明の効果

以上の次第で、この発明によるアパタイトセラミックスのコーティング技術は、コーティング対象セラミックス表面にメタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムを適当量、混合したスラリーを塗布し、水蒸気下で加熱、反応させるもので、対象のセラミックス表面にH A p が生成し、同時にT C P が析出する。T C P が析出することにより、焼成時のH A p の粒成長を妨げ緻密にコーティングし、生体内では周辺の造骨作用を促進する製品を得ることができる。

またこの発明によれば、冒頭で説明したように、高価な専用機械を必要としないので製品の製造においてランニングコストダウンを果たすことができる。

### 3. 6 実施例

次にこの発明の効果を実証するために実施例を示す。

#### 実施例 1

部分安定化ジルコニアの表面にメタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムを原子比(Ca/P)で1.67に混合したスラリーを塗布し、水蒸気下1200℃で40分間加熱処理を行った。こうして得られたジルコニア表面は緻密な膜状の形態を示しており、X線回折スペクトルによるとメタリン酸カルシウムやリン酸四カルシウムは見られずH A p とT C P が生成している。

#### 実施例 2

アルミナの表面にメタリン酸カルシウムとリン酸四カルシウムを原子比(Ca/P)で1.67に混合したスラリーを塗布し、水蒸気下1200℃で40分間加熱処理を行った。こうして得られたジルコニア表面は緻密な膜状の形態を示しており、X線回折スペクトルによるとメタリン酸カルシウムやリン酸四カルシウムは見られずH A p とT C P が生成している。

フロントページの続き

(72) 発明者 鈴木 高広  
愛知県名古屋市北区名城 3 丁目 1 番 4 ー  
510

(56) 参考文献 特開 平 2 -153886 ( J P , A )  
特開 昭 63 -134672 ( J P , A )  
特開 昭 62 -297284 ( J P , A )  
特開 昭 62 -116781 ( J P , A )  
特開 昭 59 -112908 ( J P , A )